Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die Einwirkung des Glycerin-α-chlorhydrins auf einige tertiäre Aminbasen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung einer hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Freitag, den 7. Dezember 1900, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Alexander Bienenthal,

Dipl.-Chemiker.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Konrad Jaross.**

Herr Dr. phil. **Israel Schlossberg.**

Breslau 1900.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die Einwirkung des Glycerin-α-chlorhydrins auf einige tertiäre Amine.

Inaugural-Dissertation,

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546302_0079

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im Winter-Semester 1899/1900 und Sommer-Semester 1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für die Anregung und freundliche Unterstützung, welche er mir bei Ausführung meiner Arbeit zu Teil werden liess, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Auch seinem Assistenten, Herrn Privatdocenten

Dr. M. Scholtz

sage ich für die freundlichen Ratschläge meinen besten Dank.

Die erste Kenntniss von den organischen Ammoniumverbindungen und von den Eigenthümlichkeiten dieser Körpergruppe verdanken wir den grundlegenden Arbeiten von A. W. Hofmann.[1]) Derselbe wurde zu der Entdeckung dieser neuen Verbindungen geführt, indem er die Einwirkung der Jodalkyle auf Ammoniak, primäre, secundäre und tertiäre Aminbasen studirte. Hierbei beobachtete er, dass bei diesen Reaktionen sich immer Körper bildeten, welche kein Jodalkyl mehr addiren konnten, nicht mehr flüchtig, gegen Alkalien sehr beständig und blos mit feuchtem Silberoxyd zerlegbar waren; sie waren von neutraler Reaktion und in Aether unlöslich. Durch diese Eigenschaften waren sie scharf von den drei Klassen der Aminbasen unterschieden. Hofmann hat sie als die direkten Additionsprodukte der Nitrilbasen mit Jodalkylen angesehen und in ihnen die völligen Analoga der Jodide der Alkalimetalle gefunden; der mit dem Halogen direkt verbundene Atomcomplex, Tetraalkylammonium, wurde von ihm als organisches Metall aufgefasst.

Die Thatsache, dass das Ammoniak resp. die Nitrilbase sich mit Chlorwasserstoff resp. Halogenalkyl zu einer beständigen Chlorammoniumverbindung resp. einem quaternären Halogenalkylat vereinigen, könnte auf zweifache Weise gedeutet werden: das entstehende Additionsprodukt ist entweder eine moleculare Verbindung z. B.

$$N \equiv H_3 + HCl,$$

[1]) Liebigs Ann. 74, 159; 78, 257; 79, 16.

bei welcher Auffassung das Stickstoffatom dreiwerthig bleibt, oder es ist eine atomistische Verbindnng, welche Annahme die Fünfwerthigkeit des Stickstoffatoms zur Consequenz hat: $Cl - N \equiv H_4$. Wäre die erste Auffassung richtig, so ist ja unerklärlich, dass aus zwei Körpern, von denen einer eine starke Base, der andere eine Säure ist, eine neutrale Verbindung entsteht. Für die Richtigkeit der zweiten Annahme sprechen auch die Versuche von V. Meyer und Lecco[1]). Die beiden Forscher haben nämlich nachgewiesen, dass das aus dem Dimethylamin $HN(CH_3)_2$ und Jodäthyl $J.C_2H_5$ dargestellte Additionsprodukt mit dem aus Diäthylamin $HN(C_2H_5)_2$ und Jodmethyl $J.CH_3$ gewonnenen vollkommen identisch ist[2]). Dieses Ergebniss steht mit der atomistischen Auffassung der Ammoniumverbindungen im Einklange und dem oben erwähnten Additionsprodukt kommt die Konstitutionsformel $J - N \equiv (CH_3)_2(C_2H_5)_2$ zu.

Weitere Thatsachen hierüber haben Lossen[3]) und Ladenburg[4]) geliefert, indem sie den Einfluss der Wärme auf die Halogenalkylate studirten.

Die Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen geht nicht immer gleich leicht vor sich, in vielen Fällen bleibt sie sogar ganz aus. In dieser Richtung haben Menschutkin und Wedekind bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht. Der erstgenannte Forscher[5]) hat gezeigt, dass auf die Verbindbarkeit der Halogenalkyle mit tertiären Aminbasen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der betreffenden Componenten und des angewandten Lösungsmittels von grossem Einfluss sind. Z. B. mit Triäthylamin verbinden sich am raschesten die Alkyljodide, viel träger die Alkylbromide, die Chloride reagiren

[1]) Liebigs Ann. 180, 173.

[2]) Diese Versuche sind von Ladenburg angegriffen worden (Ber. d. chem. Ges. 10, 43; 10, 561).

[3]) Liebigs Ann. 181, 364.

[4]) Ber d. chem. Ges. 10, 561, 1152, 1634.

[5]) Zeitschr. f. ph. Chem. 5, 589; 6, 41; 17, 227: Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1398.

mit Triäthylamin bei 100° überhaupt nicht. Auch die Isomerieverhältnisse sind von Bedeutung auf den Vereinigungsprocess: die grösste Reaktionsgeschwindigkeit weisen die normalen Jodide auf, geringere Constanten besitzen die secundären Jodide, tertiäre Jodide werden an das Triäthylamin überhaupt nicht angelagert. Diese hindernde Wirkung der verzweigten Kohlenstoffketten bei der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen hat auch Wedekind[1]) bestätigt, indem er zeigte, dass das Dimethylanilin bei 53stündigem Stehen in der Kälte mit normalen Propyljodid 3 pCt. des zu erwartenden quaternären Jodids liefert, mit Isopropyljodid aber nur 0,9 pCt. Aehnlich sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Steigen des Molekulargewichts. Alsdann hat Menschutkin[2]) darauf hingewiesen, dass verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten auch dann auftreten, wenn in dasselbe System die Radicale in verschiedener Reihenfolge eingeführt werden, z. B. wenn das Aethylallylpiperidiniumbromid

$$(C_5H_{10})(C_3H_5)(C_2H_5)\,N.Br$$

einerseits aus Aethylpiperidin und Allylbromid und andererseits aus Allylpiperidin und Aethylbromid dargestellt wird. Dieselbe Beobachtung hat später Wedekind[3]) gemacht, indem er die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Bildung des Benzylamyläthylphenylammoniumjodids auf drei verschiedenen Wegen studirte: bei der Combination von Allyläthylanilin $(C_6H_5)N(C_3H_5)(C_2H_5)$ mit Jodbenzyl $C_6H_5CH_2J$ trat die Reaktion schon in einigen Tagen ein, bei der Combination von Aethylbenzylanilin

$$(C_6H_5)N(C_2H_5)(CH_2C_6H_5)$$

mit Jodallyl C_3H_5J wurde die Reaktion erst nach mehreren Wochen sichtbar, bei der Combination von Benzylallylanilin $(C_6H_5)N(C_3H_5).(CH_2C_6H_5)$ und Jodäthyl C_2H_5J war überhaupt keine Reaktion zu constatiren. Derselbe Forscher hat weiter beobachtet, dass ein mit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 511.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1398.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 513.

zwei an Stickstoff gebundenen Benzolkernen versehenes tertiäre Amin nicht mehr additionsfähig ist. So erhielt er bei sechsstündigem Erhitzen auf 150° eines Gemisches von 1 Mol. Methyldiphenylamin mit 1 Mol. Jodmethyl das Ausgangsmaterial zurück.

Auf die störende Wirkung der Sauerstoffketten bei der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen hat zuerst Menschutkin[1]) aufmerksam gemacht. Er beobachtete, dass das Acetamid blos dann die Additionsfähigkeit erlangt, wenn die Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt werden.

Dieselbe Beobachtung hat Wedekind[2]) in der aromatischen Reihe gemacht; er hat gezeigt, dass das Säureradical COR die Additionsfähigkeit der tertiären Base aufhebt. Methylacetanilid z. B. verbindet sich auch bei fünfstündigem Erhitzen auf 150° nicht mit Jodmethyl. Die sauerstoffhaltige Kette CH_2 COOR addirt sich aber, analog den Halopenalkylen, sehr leicht an tertiäre Basen, z. B. das Benzylpiperidin oder Triäthylamin an den Monochloressigester. Andererseits wieder zeigen die gemischtaromatischen, asymmetrischen Amine, wie das Allylmethylanilin, ganz geringe Additionsfähigkeit mit den Halogenessigestern. Was die Additionsfähigkeit der tertiären Aminbasen mit Säurechloriden anbetrifft, so kam Wedekind auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluss, dass die Existenz von Additionsprodukten der allgemeinen Formel:

$$R \equiv N \begin{matrix} -\text{Hlg} \\ -\text{COR} \end{matrix}$$

in Frage zu stellen ist. In der Reihe der Benzylaminbasen sind die oft vorkommenden Störungen auf die sterischen Eigenschaften des Benzylradicals zurückzuführen. So hat Marquard[3]) durch die Vereinigung des Tribenzylamins mit Jodmethyl und Isopropyljodid Jodalkylate erhalten, nicht aber mit Normalpropyljodid.

[1]) Zeitschr. f. ph. Chem. 17, 232.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 514.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1027.

Auf einen Fall, wo die Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen völlig ausbleibt, haben Emil Fischer und Adolf Windaus[1]) aufmerksam gemacht. Die Additionsfähigkeit der aromatischen Basen wird nach ihnen dann aufgehoben, wenn die beiden, der Aminogruppe benachbarten Stellungen durch Alkyle oder Halogene besetzt sind. Sie haben diese Annahme durch die Versuche mit Mesidin, pentamethylirtem Anilin und Dimethyl-1.3-amino-4-brom-5-benzol bestätigt.

In Bezug auf den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen sei bemerkt, dass Ketone und Alkohole die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössern, dass die Reaktion aber noch mehr beschleunigt wird, wenn man als Lösungsmittel ungesättigte Körper anwendet.

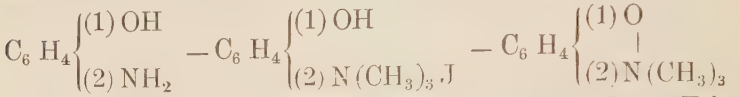
Wie ich oben erwähnt habe, sind die Halogenalkylate in der Regel sehr beständige Körper. Wenn man sie der Destillation unterwirft, so zerfallen sie in tertiäres Amin und Halogenalkyl; methylhaltige Ammoniumverbindungen verlieren dabei meistens Halogenmethyl.[2]) So liefert das Trimethyläthylamoniumchlorid bei der Destillation neben Dimethyläthylamin Chlormethyl; das Diäthyldimethylammoniumchlorid hauptsächlich Chlormethyl neben geringen Mengen Chloräthyl; stehen aber der Methylgruppe drei Äthylgruppen gegenüber, so entsteht hier noch vorwiegend Chlormethyl, nebenbei sind aber schon merkliche Mengen von Chloräthyl nachweisbar.

Nicht immer verläuft die Bildung des quaternären Ammoniumchlorids derart, dass das Halogenalkyl sich direkt an das tertiäre Stickstoffatom anlagert. Es sind sauerstoff-stickstoffhaltige Verbindungen bekannt, auf welche die Halogenalkyle ganz abnorm wirken. Es sind dies die Phenolbetaine, Antipyrine und γ-Chinolone.

Die Phenolbetaïne sind von Peter Gries[3]) entdeckt. Sie

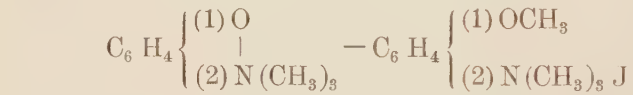
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 345, 1967.
[2]) Liebigs Ann. 181, 377.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 246, 649.

werden gebildet, wenn man z. B. o-Amidophenol in Methylalkohol mit Jodmethyl und etwas Alkalilauge behandelt:



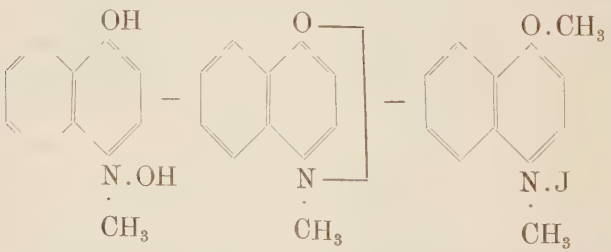
o-Amtdophenol — o-Trimethylammoniumjodidphenol — Betaïn des o-Trimethylammoniumphenols

Sie sind dadurch auzgezeichnet, dass sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Molekül Halogenalkyl derart vereinigen, dass das Halogen an den Stickstoff, das Alkyl an den Sauerstoff angelagert werden:



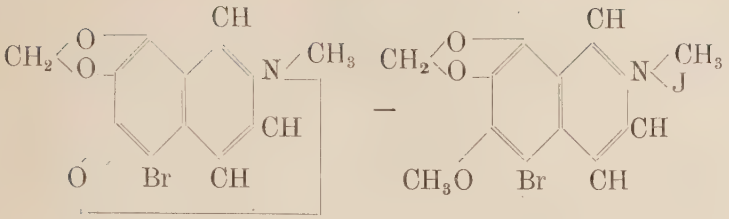
Betaïn des o-Trimetylammoninmphenols. — Trimethylanisolammoniumjodid.

Ein Phenolbetaïn ist auch das von Claus und Howitz[1]) aus dem p-Oxychinolinmethylhydroxyd dargestellte p-Oxychinolinbetaïn; es addirt ein Molekül Jodmethyl und bildet das p-Methoxychinolinjodmethylat:



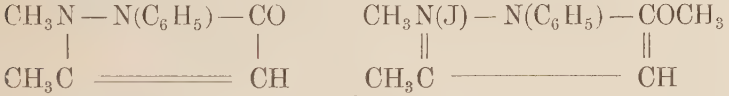
Analog verhält sich das o-Oxychinolinbetaïn.[2]) Nach Roser[3]) ist das Bromtarkonin auch als ein Phenolbetaïn aufzufassen; es addirt das Jodmethyl und bildet das quaternäre Jodid seines Phenoläthers:

[1]) Journ. prakt. Chem. 43, 523; Liebigs Ann. 276, 291 Anm.
[2]) Journ. prakt. Chem. 54, 11.
[3]) Chemiker-Zeitung 20, 782.



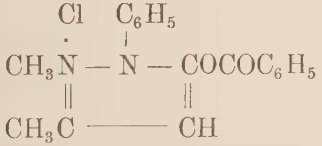
Auch das Morphinmethylhydroxyd ist nach E. Vongedichten[1]) ein Phenolbetaïn: es addirt spielend leicht das Jodmethyl unter Bildung des quaternären Jodids des Codeïns:

Ähnlich, wie an Phenolbetaïne, werden auch an Antipyrine und γ-Chinolone die Halogenalkyle angelagert. Das merkwürdige Verhalten der Antipyrine gegen Halogenalkyle wurde zuerst von Knorr[2]) beobachtet. Es addirt sich auch hier das Halogen an den Stickstoff, das Alkyl an den Sauerstoff:



Antipyrin. Antipyrinpseudojodmethylat.

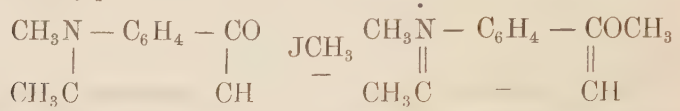
Das Pseudojodmethylat zerfällt beim Schmelzen in Jodmethyl und Antipyrin; durch Alkalilauge wird wieder das Antipyrin regenerirt. Ebenso verhält sich das aus Antipyrin und Benzoylchlorid gewonnene Antipyrinpseudochlorbenzoylat:[3])



Analog den Antipyrinen verhalten sich beim Behandeln

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 355.
[2]) Liebigs Ann. 293, 1.
[3]) Liebigs Ann. 293, 42.

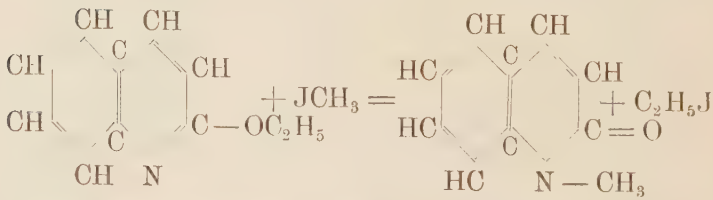
mit Halogenalkylen die γ-Chinolone[1]). So z. B. liefert das von Conrad und Limpach[2]) dargestellte Methylchinaldon mit Jodmethyl das Pseudojodmethylat:



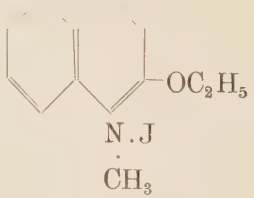
welches beim Schmelzen in Jodmethyl und Methylchinaldon zerfällt; die Alkalien regenerieren das Methylchinaldon.

Anders verhalten sich beim Behandeln mit Halogenalkylen die Stickstoff- und Seuerstoffester der α-Chinolone. Knorr[3]) hat seine Versuche in dieser Richtung beim Methyllepidon, α-Aethoxychinolin, α-Methoxychinolin, α-Methoxy-γ-Lepidin und α-Aethoxy-γ-lepidin ausgeführt. Seine Versuche haben ergeben, dass:

1. Die Stickstoffester der α-Chinolone keine Jodmethylate bilden,
2. Die Sauerstoffester der α-Chinolone durch Einwirkung des Jodmethyls langsam in der Kälte, rascher in der Wärme in die Stickstoffester umgewandelt werden:

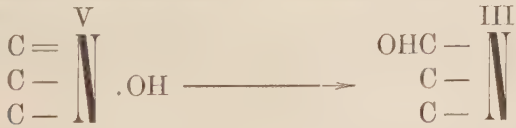


Als Zwischenprodukte entstehen hier wahrscheinlich die höchst unbeständigen Jodmethylate:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 922.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 956.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 929.

Wie früher erwähnt wurde, werden die Halogenalkylate mit feuchtem Silberoxyd zersetzt. Die dadurch entstehenden Hydroxyde sind kaliähnliche Basen, welche Ammoniumverbindungen und Metallsalze zersetzen. In Bezug auf die Beständigkeit dieser Basen kann man sie, nach Hantzsch und Kalb,[1]) in drei Gruppen teilen. Zu der ersten Gruppe gehören die stabilen Ammoniumhydrate, welche in festem Zustande beständig sind. Es sind dies die Tetraalkylammoniumhydrate. Die zweite Gruppe bilden die labilen Ammoniumhydrate, welche sich zum Ammoniaktypus anhydrisieren.[2]) Es sind das Basen, welche noch Ammoniumwasserstoffatome enthalten: Tri,- Di-, Monoalkylammoniumhydrate und Ammoniumhydrat selbst; sie anhydrisieren sich sogar in wässeriger Lösung. Zu der dritten Gruppe gehören die labilen Ammoniumhydrate, welchen die sogen. „Ionisationsisomerie" zukommt, indem sie in die isomeren Pseudobasen übergehen. Den letzten fehlen die eigentlichen Basenreaktionen, sie sind indifferente Nichtelektrolyte. Zu diesen labilen Hydraten gehören Verbindungen, welche mehrfache oder ringförmige Bindungen enthalten, wie die Hydrate der Ammoniumsalze des Pyridins, Chinolins, Isochinolins, Acridins, Pyrrols u. s. w. Die aus ihnen entstehenden Pseudobasen sind in Wasser kaum löslich, leicht aber löslich in organischen Flüssigkeiten. Den Vorgang der Bildung der Pseudoammoniumbasen kann man sich derart erklären, dass primär die echte völlig ionisirte Base entsteht, welche dann mehr oder weniger rasch aus dem alkalischen in neutralen Zustand übergeht, gleichzeitig unter Verschiebung des Hydroxyls und unter Lösung einer Doppel- oder Ringbindung:

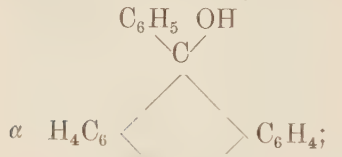


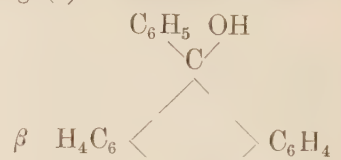
echte Base. Pseudobase.

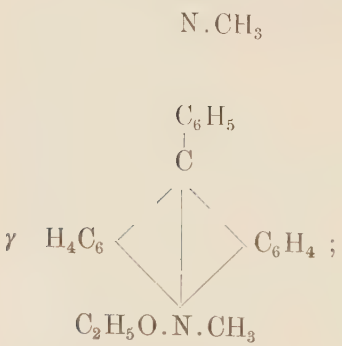
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3109.

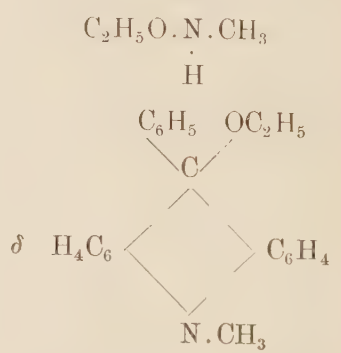
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 30, 258.

Mit Säuren gehen die Pseudobasen unter Constitutionsveränderung wieder in die echten Ammoniumbasen zurück. Mit Alkoholen geben sie schon beim einfachen Erwärmen die Alkoholate. Es sind mehrere solcher Alkoholate dargestellt worden: das Alkohoholat der Base des α-Nitro-β-bromchinolinjodmethylats,[1]) die Alkoholate, welche sich vom Cotarnin[2]) und Malachitgrün[3]) ableiten u. a. Die Bildung dieser Alkoholate erklärt Decker[4]) folgendermassen: behandelt man z. B. Phenylmethylacridol (α) mit Alkohol, so entsteht intermediär eine leicht dissociirende Ammoniumverbindung (β), die sich zu dem gleichfalls labilen Ammoniumalkoholat (γ) anhydrisiert, welches sich schliesslich zu der stabilen Alkoxyldihydroverbindung (δ) isomerisiert:









Das Vorhandensein einer Pseudobase kann auf verschiedenen Wegen nachgewiesen werden.[5]) Da die Pseudobasen in die echten Ammoniumsalze unter Constitutions-

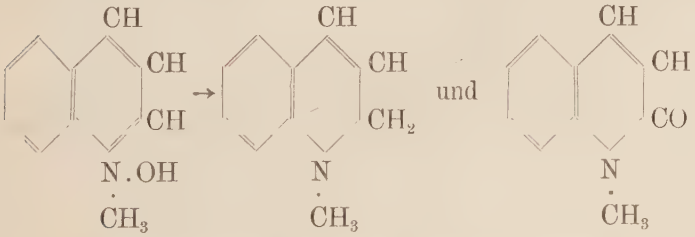
[1]) Journ. pr. Chem. 45, 182, 195.
[2]) Ann d. Chem. 272, 221.
[3]) Ann. d. Chem. 206, 132.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1717.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3113.

veränderung übergehen und dazu die Wasserstoffionen vielfach brauchen, so liefern sie mit trocknen Säureanhydriden (CO_2, HCN) oft keine Salze, was eine echte Ammoniumbase thun soll.

In dem Umstande, dass die Umwandlung der echten Ammoniumbasen in die isomeren Pseudobasen bei manchen Substanzen sich nicht augenblicklich, sondern nach einer gewissen Zeit vollzieht, hat man ein Mittel durch die Leitfähigkeitsbestimmung den Umwandlungsprocess quantitativ zu verfolgen. Die Bildung der Pseudobasen kann auch durch Titration nachgewiesen werden: wird z. B. das neutrale labile Ammoniumsalz mit Aetznatron versetzt, so bleibt die wässerige Lösung so lange neutral, bis alles Ammoniumsalz zersetzt ist.

Die Bildung der Pseudobasen wurde sehr eingehend in der Chinolin-, Isochinolin- und Acridinreihe studirt. Es sind dies hauptsächlich die Arbeiten von Claus,[1]) Decker,[2]) Roser[3]) und Hantzsch.[4])

Die aus den Chinolinen durch Addition der Halogenalkyle entstehenden Chinoliniumhalogenalkylate werden durch Alkalien derart zerlegt, dass Dihydrochinoline und α-Chinolone entstehen:



Die Veränderungen, welche Chinoliniumbasen erleiden, werden verschieden gedeutet. Claus nimmt an, dass die zuerst entstehende Ammoniumbase in das Anhydrid über-

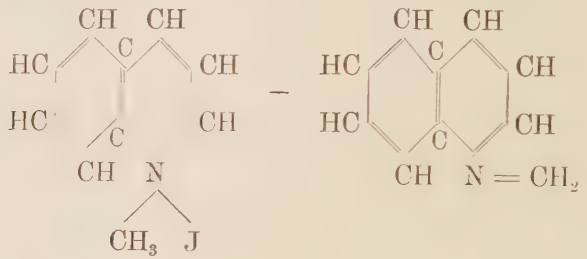
[1]) Journ. prakt. Chem. 43, 505; 45, 238; Liebigs Ann. 270, 338.

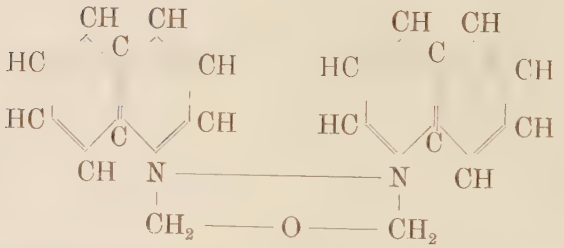
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3326; 24, 690; Journ. prakt. Chem. 45, 161; 47, 222.

[3]) Liebigs Ann. 272, 221; 282, 363.

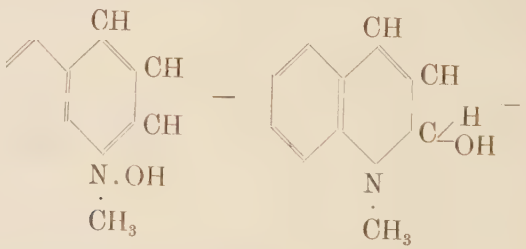
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3117.

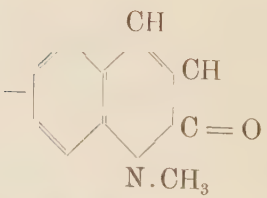
geht und das letzte unter Bildung des Chinolinoxydes oxydirt wird:





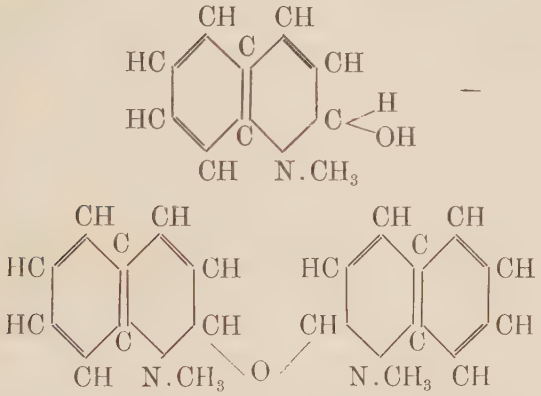
Nach Decker ensteht aus der primär gebildeten echten Ammoniumbase die Pseudobase, welche, als secundärer Alkohol leicht zum Keton oxydirt wird:





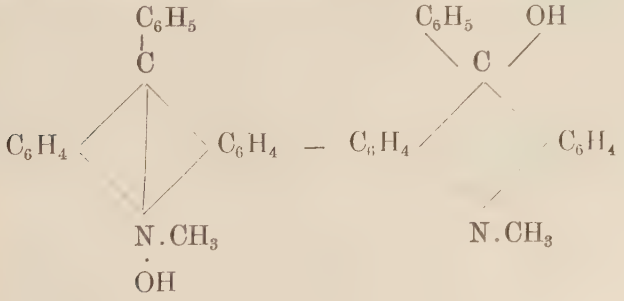
Die Decker'sche Annahme der intermediären Bildung der echten Pseudobasen wurde durch die Versuche von

Hantzsch[1]) bestätigt. Derselbe hat nämlich das Methylchinoliniumhydrat als eine echte quaternäre, allerdings sehr unbeständige Base nachgewiesen. Wird das Methylat mit überschüssigem Silberoxyd versetzt, so bleibt das Filtrat blos bei 0° klar, bei zunehmender Temperetur entsteht eine immer grössere Trübung, und nach mehreren Stunden wird ein fester Körper abgeschieden, welcher nicht die erwartete Pseudobase, sondern ihr Anhydrid, das Chinolinmetyloxyd ist:



Dieselben Resultate erhielt Hantzsch mit Methylisochinoliniumhydrat.

Einen sehr markanten Fall der Umwandlung der echten Ammoniumbasen in die Pseudobasen hat Hantzsch bei Untersuchung des Methylphenylacridiniumhydrats gefunden. Diese Base geht sehr glatt in Methylphenylacridol über:



[1]) Ber. d. d chem. Ges. 32, 3117.

Versetzt man eine $^1/_{512}$-normale Lösung von Phenylacridinjodmethylat mit demselben Volumen $^1/_{512}$-normaler Natronlauge, so kann man den Umwandlungsprocess in die Pseudobase schon qualitativ wahrnehmen, indem die Lösung bei 0° noch alkalisch reagiert und ganz klar ist; beim Erhitzen aber wird die Pseudobase abgeschieden und die Flüssigkeit wird neutral. Die abgeschiedene Pseudobase ist in Aether löslich, während die Flüssigkeit bei 0° in Aether vollkommen unlöslich war. Diese Isomerisation konnte durch Leitfähigkeitsbestimmung auch quantitativ verfolgt werden. Viel schwerer war die Leitfähigkeit zu bestimmen bei der Umwandlung des Methylacridiniummethylhydrats und des Methylacridiniumhydrats, weil die Isomerisation dieser Verbindungen sehr rasch erfolgt; hier konnten blos die letzten Phasen elektrisch nachgewiesen werden.

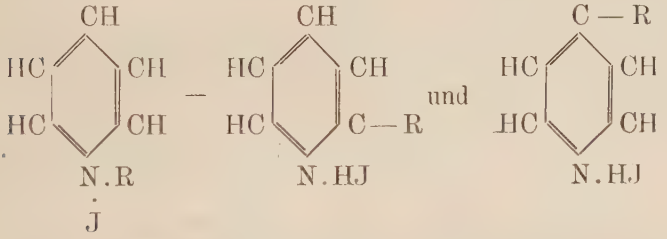
Das Verhalten der Halogenalkylate in der Wärme ist einerseits für synthetische Zwecke, andererseits für die Ermittelung der Constitution bei vielen organischen Verbindungen, hauptsächlich bei den Alkaloïden von grosser Bedeutung geworden. A. W. Hofmann[1]) hat zuerst gezeigt, dass man in den Halogenalkylaten ein ausgezeichnetes Hilfsmittel besitzt, um, von Anilin ausgehend, zu den Homologen desselben zu gelangen. Erhitzt man nämlich auf hohe Temperaturen die Chloride, Bromide und Jodide der mono-, di- und trisubstituirten Methylderivate des Phenylammoniums, so verschieben sich die Methylgruppen und zwar so, dass zuerst die quaternäre Verbindung in die tertiäre übergeht, aus der tertiären eine secundäre und aus der letzten eine primäre Verbindung entsteht, indem die Methylgruppen in den Benzolkern wandern. Das Trimethylphenylammoniumjodid z. B. liefert beim Erhitzen auf 340° das Mesidinjodhydrat:

$$C_6H_5.N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\J\\CH_3\end{matrix} \;-\; C_6H_2(CH_3)_3NH_2.HJ$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 704; 7, 527; 18, 1821.

Ebenso werden die Aethyl- und Amylpruppen in den Benzolkern eingeführt.[1])

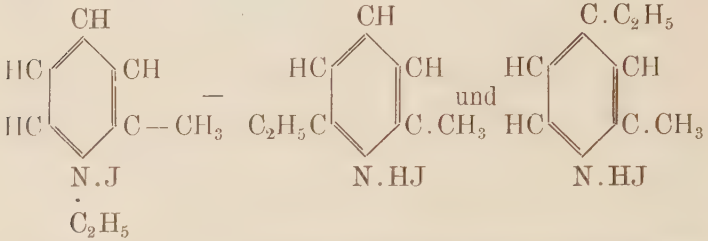
Die Hofmann'sche Synthese der homologen Aniline wurde von Ladenburg[2]) mit grossem Erfolg in der Pyridinreihe durchgeführt. Die Ammoniumjodide des Pyridins lagern sich unter dem Einfluss hoher Temperaturen in die jodwasserstoffsauren Salze der Alkylpyridine um. Von dem eintretenden Alkyl wird immer die α- oder γ-Stellung angenommen, niemals die β-Stellung. So lieferte das Pyridinjodäthylat beim Erhitzen das α- und γ-Aethylpyridin, das Pyridinjodpropylat und Pyridinjodisopropylat wurden in α-Isopropylpyridin übergeführt, nach dem allgemeinen Schema:



Dieselbe Methode hat Ladenburg zur Synthese von Coniin geführt.[3]) Durch Erhitzen von Pyridinjodmethylat auf 300° bekam derselbe das α-Picolinjodhydrat, aus welchem durch Condensation mit Paraldehyd und Reduction des entstandenen α-Allylpyridins Coniin erhalten wurde. Alsdann versuchte Ladenburg auf dieselbe Weise zweiwerthige Alkylene in den Pyridinkern einzuführen,[4]) indem er Pyridin, Aethylenjodür und absoluten Alkohol auf 320° erhitzte. Die hierbei entstandenen Producte waren aber das α- und γ-Aethylpyridin. Ladenburg erklärt dies derart, dass durch die Zersetzung des Aethylenjodürs Jodwasserstoffsäure entsteht, welche aus dem zugesetzten Alkohol Jodäthyl bildet,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 527.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1410, 2059; 17, 772.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1403.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 42.

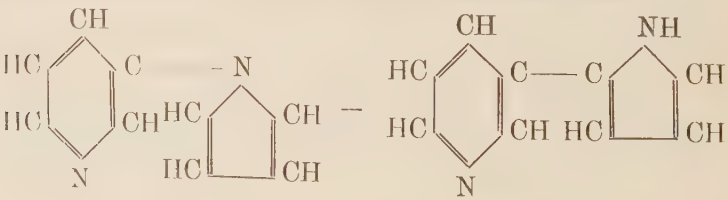
und das letzte mit Pyridin die beiden Aethylpyridine liefert. Schultz[1]) gewann aus dem α-Picolinjodäthylat nach der Ladenburg'schen Methode das α-Methyl-α-Aethylpyridin und α-Methyl-γ-Aethylpyridin:



Auf dieselbe Weise gewann Reher[2]) das α- und γ-Aethylchinolin aus dem Chinolinjodäthylat durch zweistündiges Erhitzen auf 280°.

Die Analoga zu der Hofmann'schen Synthese der Anilinbasen finden wir auch in der Pyrrol-, Pyrazol- und Pyrazinreihe.

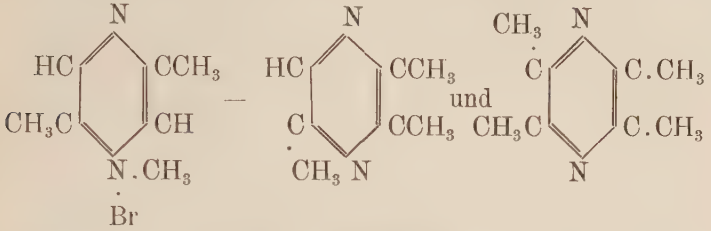
Ciamician und Anderlini[3]) erhielten durch Erhitzen von n-Methylpyrrol mit Jodmethyl in Gegenwart von kohlensaurem Alkali auf 140° höher methylirte Pyrrole, hauptsächlich Trimethylpyrrol. Die Thatsache, dass beim Methyliren des Pyrrolkaliums neben den N-Derivaten des Pyrrols auch C-Derivate des Pyrrols gebildet werden, kann für die Synthese des Nicotins von Bedeutung sein. Die Versuche von Amé Pictet und Crepieux[4]) haben nämlich ergeben, dass beim Durchleiten des N-Pyridylpyrrols durch schwachglühende Röhren ein C-Pyridylpyrrol gebildet wird.



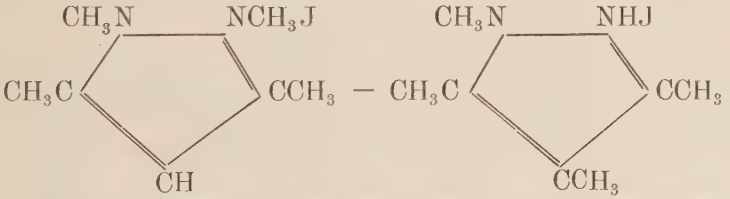
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2720.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2995.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2863.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1912.

Das Jodmethylat des C-Pyridyl-n-Methylpyrrols scheint identisch zu sein mit dem aus Nicotin gewonnenen Nicotyrinjodmethylat.

In der Pyrazinreihe erhielt Stehr[1]) das Trimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin durch Erhitzen des Dimethylpyrazinbrommethylats auf 280°:



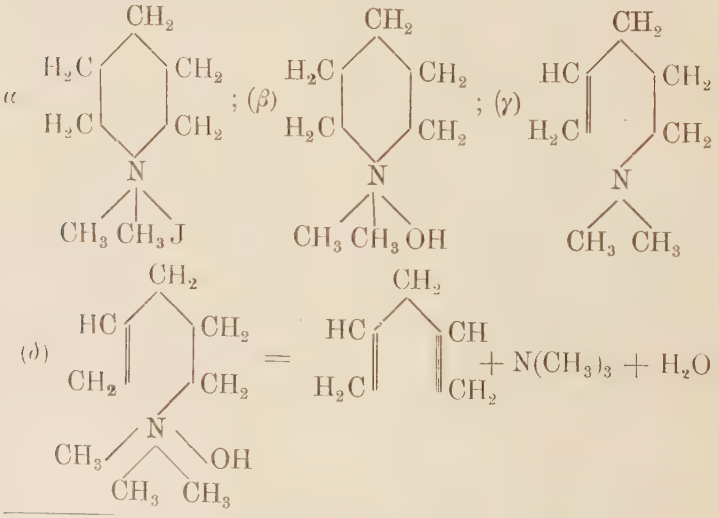
Die Analoga derselben Reaktion finden wir auch in der Pyrazolreihe. Auch hier können die höheren Homologen des Pyrazols durch Erhitzen der 1-Alkylpyrazoljodmethylate gewonnen werden. So bekam Knorr[2]) beim Erhitzen des 1-3-5-Trimethylpyrazoljodmethylats auf 260° das 1-3-4-5-Tetramethylpyrazol:



Knorr und Göbel[3]) erhielten durch Erhitzen des Pyrazoljodmethylats das 1-4-Dimethylpyrazol. Ebenso haben Balbiano und Marchetti[4]) durch Erhitzen des 1-Phenylpyrazoljodmethylats auf 240° das 1-phenyl-4-methylpyrazol dargestellt. Die N-alkylsubstituirten Pyrazole lassen sich, nach Knorr,[5]) am besten darstellen, wenn man die mit überschüssigem Jodalkyl entstehenden Jodalkylate der Destillation unterwirft.

1) Journ prakt. Chem. 53, 501.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 716.
3) Inaug.-Diss. Jena 1898.
4) Ber. d. d. chem. Ges. 26, Ref. 327.
5) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 716.

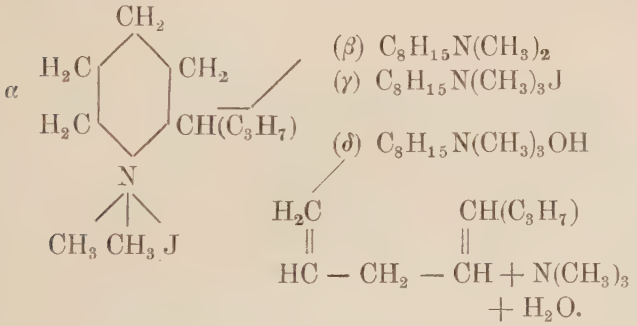
Das Studium der Zersetzungen, welche die quaternären Ammoniumverbindungen beim Erhitzen erleiden, hat die Constitution vieler organischen Körper erschlossen. Den Anfang in dieser Richtung hat A. W. Hofmann gemacht, indem er seine Beobachtung, dass die Ammoniumhydroxyde beim Erhitzen in tertiäres Amin, Kohlenwasserstoff und Wasser zerfallen, auf die Piperidinreihe übertrug.[1]) Er hat das N-Methylpiperidin erschöpfender Metylirung unterworfen und als Endprodukte der Reaktion erhielt er das Trimethylamin, Wasser und einen Kohlenwasserstoff der Formel C_5H_8, welchen er „Piperylen“ nannte. Erst aber Ladenburg hat den Vorgang richtig aufgefasst und ihn folgendermassen definirt[2]): durch Behandlung mit Jodmethyl bildet sich aus Piperidin Dimethylpiperidiniumjodid (α), das mit feuchtem Silberoxyd in Dimethylpiperidiniumhydroxyd (β) übergeht, letzteres spaltet sich bei der Destillation in das sogenannte Dimethylpiperidin (γ) und Wasser; führt man das Dimethylpiperidin in Dimethylpiperylmethylhydroxyd über (δ) und destillirt dieses, so zerfällt es in Piperylen, Trimethylamin und Wasser:



[1]) Liebigs Ann. 78, 263; 79, 35.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1346; 15, 1024; 16, 2057.

Aehnlich dem Piperidin verhält sich auch das Coniin[1]) bei durchgreifender Behandlung mit Jodmethyl. Das zuerst entstehende Dimethylconiiniumjodid (α) wird durch Alkalien in sogenanntes Dimethylconiin (β) verwandelt; das letzte addirt Jodmethyl und das Jodid (γ) giebt mit Silberoxyd Trimethylconyliumoxydhydrat (δ), das sich bei der Destillation in Wasser, Trimethylamin und Conylen spaltet:

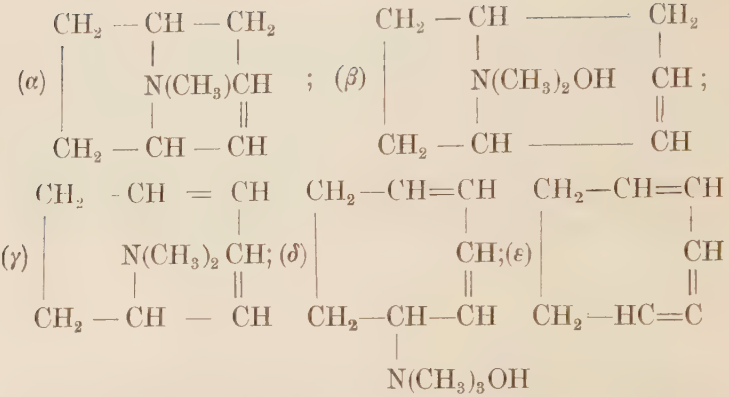


Dieses Resultat führte zu der Annahme, dass das Coniin ein einfaches Homologe des Piperidins ist, und zu der Ladenburg'schen Synthese des Coniins.

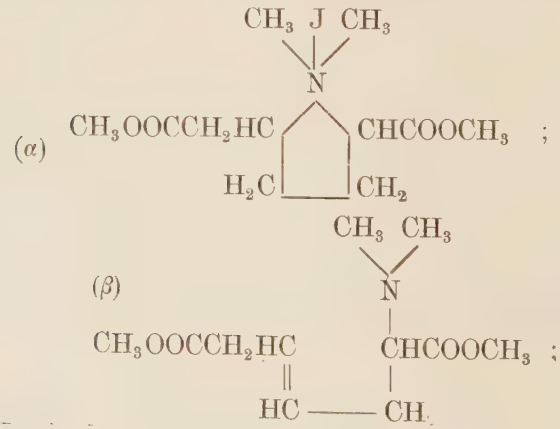
Bemerkenswerthe Analoga zum Abbau des N-Methylpiperidins zum Piperylen finden wir in der Reihe des Tropins und Ecgonins[2]). Das Tropidin (α), welches aus dem Tropin durch Wasserentziehung entsteht, bildet als tertiäre Base mit Jodmethyl ein Additionsprodukt, welches durch Silberoxyd in Tropidinmethylammoniumoxydhydrat (β) übergeht, das sich beim Kochen mit Wasser in Methyltropidin (γ) umwandelt; das Methyltropidin addirt wieder Jodmethyl und das Additionsprodukt liefert durch Silberoxyd Methyltropidinmethylammoniumoxydhydrat (δ), das durch Kochen mit Wasser Tropiliden (ε) liefert:

---

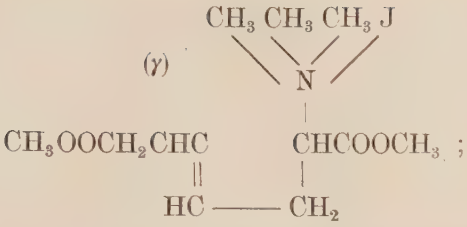
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 708.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3108; 26, 1060.



Die Aufspaltung des Hydrotropidins und seines Alkohols, des Tropins erfolgt in demselben Sinne. Der Abbau der Tropinsäure, des Oxydationsproduktes des Tropins, hat zur Aufklärung der Constitution des Tropins viel beigetragen. Willstätter[1]) hat die Tropinsäure der durchgreifenden Methylirung unterworfen und erhielt als Endprodukt die Pimelinsäure: das Tropinsäurejodmethylat (α) wird durch Alkalien schon beim gelinden Erwärmen aufgespalten unter Bildung des Methyltropinsäureesters (β), welcher dem Dimethylpiperidin entspricht; dieser Ester addirt Jodmethyl und das Additionsprodukt (γ) liefert unter Einwirkung von Alkalien Pimelinsäure (δ):



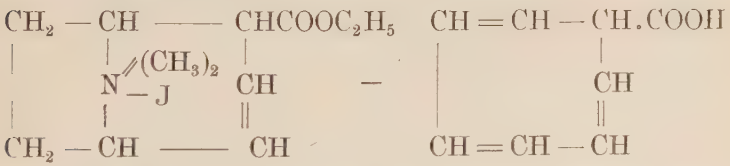
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1534.



$$HOOC.CH_2CH=CH-CH=CHCOOH \xrightarrow{\text{Reduktion } (\delta)} HOOC.CH_2.CH_2.CH_2CH_2.CH_2.COOH$$

Dieses Auftreten der Pimelinsäure zwingt zu der Annahme, dass in dem Tropinringe die unverzweigte Kohlenstoffkette der Pimelinsäure enthalten ist. Da durch Oxydation des Ecgonins dieselbe Tropinsäure entsteht, so gilt das vorhergesagte auch für den Ecgoninring.

Nicht gleiches Verhalten bei der Aufspaltung zeigen verschiedene Glieder der Ecgoninreihe[1]). Während Ecgoninesterjodmethylat und Anhydroecgoninesterjodmethylat beim Erwärmen mit Alkalien sehr leicht in Dimethylamin und p-Methylendihydrobenzoësäuren zerfallen, wie z. B. Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat, das beim Kochen mit Natronlauge in Dimethylamin und p-Methylendihydrobenzoësäure gespalten wird:

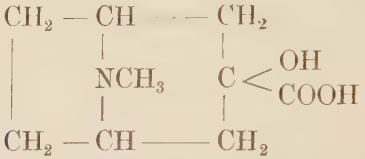


werden die Esterjodmethylate des Dihydroanhydroecgonins[2]) durch Alkalien, z. B. durch Kaliumcarbonat in wässeriger Lösung, schon beim gelinden Erwärmen aufgespalten unter Bildung von Estern, die dem Dimethylpiperidin entsprechen. Diese Reaktion bestätigt die Annahme, dass im Dihydroanhydroecgonin resp. im Ecgonin selbst der Stickstoff ringförmig gebunden ist. Es sind in der Tropingruppe Jodmethylate bekannt, welche durch grosse Beständigkeit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 324; 26, 1482; 27, 2439.

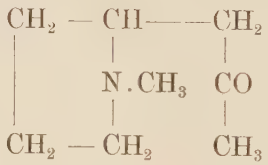
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 704.

gegen Alkalien ausgezeichnet sind. Zu ihnen gehören die Esterjodmethylate des α-Ecgonins[1]), welchem die Constitutionsformel:



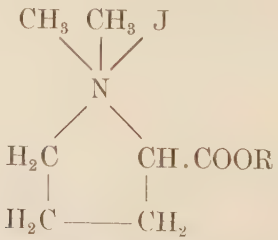
zukommt,

sie werden durch stundenlanges Erhitzen mit Alkalien blos verseift. Durch dieselbe Beständigkeit sind die Jodmethylate auch anderer Alkaloïde ausgezeichnet, z. B. die Jodmethylate des Arecolins und Dihydroarecolins[2]). Ebenso verhält sich das Esterjodmethylat der Hygrinsäure[3]), des Oxydationsproduktes des Hygrins, welch' letzterem nach den Untersuchungen von Liebermann[4]) die Constitutionsformel:



zukommt.

Das Jodmethylat des Hygrinsäureesters



geht selbst beim starken Kochen mit Natronlauge nur in das Natriumsalz des Jodmethylats über.

Das Studium der Jodalkylate des Nicotins nnd der Chinaalkaloïde hat Beweise geliefert, auf deren Grund die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2216.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 729.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1160.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 707; 29, 2050; 30, 1113.

Auffassung der betreffenden Alkaloïde als bitertiärer Basen sichergestellt ist.

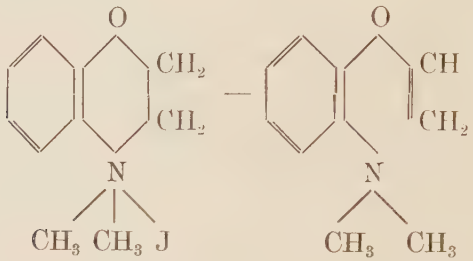
Die ersten Jodalkylate des Nicotins sind von Kekulé[1]) und Sthalschmidt[2]) dargestellt. Dieselben haben durch Zusammenbringen des Nicotins (1 Mol.) mit Jodalkyl (2 Mol.) Körper von der Formel $C_{10}H_{14}N_2(RJ)_2$ erhalten, was zeigte, dass im Nicotin zwei tertiäre Stickstoffatome enthalten sind. Diese Annahme wurde durch die Versuche von Pictet und Genequand bestätigt, indem sie zwei verschiedene Jodmethylate des Nicotins durch Zusammenbringen von Nicotin mit einem Molekül Jodmethyl dargestellt haben.

Die Jodalkylate von Chinaalkaloïden[3]) sind schon seit langer Zeit bekannt, wodurch die Anwesenheit eines tertiären Stickstoffatoms in Chinin u. s. w. bewiesen wurde. Den Beweis, dass die Chinaalkaloïde bitertiäre Basen sind, verdanken wir den Versuchen von Skraup und Norwall[4]). Dieselben haben zu ihren Versuchen die neutralen jodwasserstoffsauren Salze der betreffenden Alkaloïde angewandt, weil dadurch das eine tertiäre Stickstoffatom intakt bleibt, indem die Jodwasserstoffsäure sich an dieselbe stickstoffhaltige Gruppe lagert, an welche das Jodakyl beim Zusammenbringen mit dem Alkaloïd tritt. Durch Erhitzen dieses neutralen Salzes mit Jodäthyl erhielten sie quaternäre Jodide, wodurch die tertiäre Natur auch des zweiten Stickstoffatoms nachgewiesen wurde.

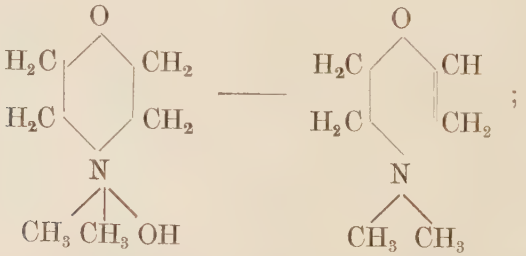
Ich will noch das Verhalten des Morpholins und der mit ihm im Zusammenhang stehenden Alkaloïde der Morphingruppe bei erschöpfender Methylirung erwähnen. Das Morpholin und seine Derivate weisen bei diesem Process grosse Aehnlichkeit mit Piperidin auf. So hat L. Knorr[5]) beobachtet, dass bei der Methylirung des Methylphenmorpho-

[1]) Ann. chem. Pharm. 87, 2.
[2]) Ebenda 90, 222.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2292
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1968.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 734.

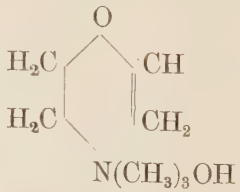
lins und beim nachherigen Behandeln des entstandenen Dimethylphenmorpholiniumjodids mit kochender Natronlauge unter Aufsprengung des Morpholinringes der Vinyläther des Dimethyl-o-amidophenols nach folgendem Schema entsteht:



Bei erschöpfender Methylirung des Morpholins haben Knorr und Matthes[1]) gezeigt, dass auch hier als erstes Spaltungsproduct der Vinyläther des Dimethyläthanolamins entsteht:



Der letzte addirt das Jodmethyl und das Additionsproduct liefert mit Silberoxyd die Ammoniumbase:



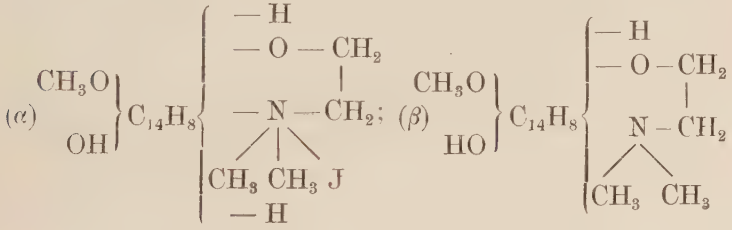
welche bei der Destillation in Trimethylamin und ein Polymerisationsproduct des Vinyläthers

$$CH_2 = CH - O - CH = CH_2$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 737.

gespalten wird, das letzte giebt in der Hitze das Acetylen ab.

Die Aufklärung über den Abbau von Morphin und dessen Methyläther, Codeïn, verdanken wir den Arbeiten von Vongerichten,[1]) O Fischer,[2]) Knorr[3]) und Hesse.[4]) Die Auffassung des Morphins als einer Combination des tetrahydrirten Dioxyphenanthrens mit dem Morpholinring gründet sich darauf, dass das Methylmorphimethin (β), welches aus Codeïnjodmethylat (α) durch Kochen mit Alkalien entsteht, durch weitere Methylirung und Anwendung von Hitze in kohlenstoffreichen und stickstofffreien Körper, Morphenolmethyläther, und in Trimethylamin gespalten wird:



$C_{14}H_9(OH)(OCH_3) - O.C_2H_4.N(CH_3)_3OH =$
Methylmorphimethinmethylhydroxyd

$C_{14}H_7O(OCH_3) + 2H_2O + C_2H_4 + N(CH_3)_3$
Morphenolmetyläther.

Da der Morphenolmethyläther ein Phenanthrenderivat ist, so haben wir in diesen Reaktionen einen Beweis, dass das Codeïn resp. das Morphin Phenanthrenderivate sind. Auch das Thebaïn ist ein Phenanthrenderivat. Wie wir aus den Untersuchungen von Martin Freund[5]) über das Thebaïn wissen, wird das Thebaïnmethylhydroxyd, analog dem Morphinmethylhydroxyd, durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in ein Phenanthrenderivat, Acethylthebaol, und in Oxäthyldimethylamin gespalten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2439; 31, 50, 3198; 32, 1521; 33, 352.
[2]) Ebenda 19, 794. [3]) Ebenda 22, 181, 1113; 27, 1144; 32, 742.
[4]) Ann. d. Chem. 222, 218.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1364.

Wie ich schon früher erwähnt habe, sind die Ammoniumverbindungen wahrscheinlich fünfwerthige Stickstoffderivate. V. Meyer und Lecco[1]) haben bekanntlich die Identität des Dimethyläthylammoniumjodmethylats und des Trimethylammoniumjodäthylats nachgewiesen. Diese Identität der auf verschiedenem Wege gewonnenen Körper macht die Annahme wahrscheinlich, dass die eintretenden Radicale ihre Plätze mit einander vertauschen können oder dass auch dem fünfwerthigen Stickstoffatom, ähnlich dem Kohlenstoffatom, die sterischen Erscheinungen zuzuschreiben sind und dass bei stabilen Stickstoffverbindungen auch Isomeriefälle vorhanden sein müssen. Die Speculationen über die Isomerieerscheinungen des fünfwerthigen Stickstoffs finden wir bei van 't Hoff,[2]) Willgerodt[3]) u. a. Die ersten experimentellen Versuche über das Vorkommen von Stereoisomeren in der Reihe der quaternären Ammoniumverbindungen hat Le Bel[4]) angestellt. Derselbe hat das Trimethylsobutylammoniumchloroplatinat in zwei Krystallformen isolirt und zwar in stark doppelbrechenden Nadeln, die sich später in Octaëder umwandelten, welche wiederum in die nadelförmige Form sich zuückverwandeln liessen.

Aehnliche Versuche wurden von Schryver und Collie[5]) ausgeführt. Dieselben haben das Chloroplatinat des Diäthylmethylisoamylammoniumchlorids auf drei verschiedenen Wegen dargestellt:

1. durch Addition des Jodmethyls an das Diäthylisoamylamin,
2. durch Addition des Isoamyljodids an das Diäthylmethylamin,
3. durch Addition des Jodäthyls an das Aethylmethylisoamylamin.

Wird das Platindoppelsalz der Additionsproducte in der

[1]) Liebigs Ann. 180, 170—191.
[2]) Ansichten über die org. Chem. I 79.
[3]) Journ. prakt. Chem. 41, 291, 526.
[4]) Comp. Rend. 110, 145.
[5]) Chem. News 63, 174.

Wärme hergestellt, so entstehen bei allen drei Versuchen identische rhombische Krystalle; werden aber die Lösungen im Vacuum eingedampft, so resultiren bei der Anwendung der ersten zwei Methoden monokline Nadeln, bei der Anwendung der dritten Methode aber nur rhombische Krystalle. Einige stereoisomere Ammoniumverbindungen hat auch Lehmann erhalten; so bekam er das Tetramethylammoniumchlorid in tetragonaler und trikliner Form,[1]) das Jodchinolinmethylchlorid in rhombisch-labiler und triklin-stabiler Form[2]) u. a. Menschutkin[3]) hat in dieser Richtung neue Thatsachen aus der Piperidinreihe geliefert; er hat gezeigt, dass durch die Combination von Aethylpiperidin und Jodallyl einerseits und von Allylpiperidin und Jodäthyl andererseits und durch Ueberführung der entstandeuen Jodide in Chloride, alsdann in Platindoppelsalze identische Octaëder entstehen. Analoge Resultate erhielt C. de Bereton Evans,[4]) indem er durch die Combination von Aethylpiperidin und Propyljodid einerseits und von Propylperidin und Jodäthyl andererserseits enantiamorphe Krystalle des monosymmetrischen Systems erhielt. Auf die Isomerien der quaternären Ammoniumverbindungen hat zuerst Ladenburg (Ber. d. d. chem. Ges. 10, 561, 1152, 1634) hingewiesen und die Existenz zweier isomerer Körper mit den Formeln $N(C_2H_5)_3$, C_7H_7J und $N(C_2H_5)_2C_7H_7$, C_2H_5J begründet.

Die Isomerieerscheinungen der quaternären Ammoniumverbindungen sind in jüngster Zeit von Wedekind[5]) sehr umfangreich studirt. Derselbe hat sich anfangs dem Phenylmethylallylbenzylammoniumjodid zugewandt. Dasselbe wurde von ihm auf drei Wegen gewonnen:

1. durch Addition von Allyljodid an Methylbenzylanilin:

$$\begin{array}{l} J - \\ \\ C_8H_5 \end{array} N \begin{array}{l} - C_6H_5 \\ - CH_3 \\ - CH_2C_6H_5 \end{array} \qquad (\alpha) \quad ,$$

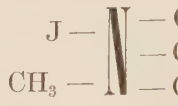
[1]) Molecularphysik I 539. [2]) Ebenda I 599.

[3]) Zeitschr f. physik. Chem. 17, 226; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1398.

[4]) Journal of the chemical Society 71, 522.

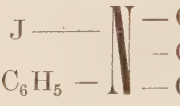
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 511, 517, 722; Stereochemie.

2. durch Addition von Jodmethyl an Benzylallylanilin:



(β) ,

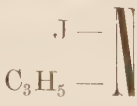
3. durch Addition von Jodbenzyl an Allylmethylanilin:



(γ) .

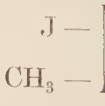
Das α- und γ-Product waren krystallographisch als identisch gefunden, die β-Verbindung aber krystallographisch und physikalisch als verschieden erkannt. Mithin waren durch diese drei Combinationen zwei Stereoisomere isoliert; sie sind auch nebeneinander stabil, da das eine Isomere sich in das andere nicht umlagert. Dieselbe Isomerie wurde auch bei den entsprechenden Bromiden, Chloriden und Doppelsalzen gefunden: Die α- und γ-Verbindungen waren wiederum identisch, die β-Verbindung stellte eine isomere Form dar. Von dem β-Bromid sei erwähnt, dass wir in ihm den ersten Fall haben, in welchem eine asymmetrische Stickstoffverbindung hemiedrische Flächen aufweist. Seine weiteren Versuche hat Wedekind mit Phenylmethyläthylallylammoniumjodid ausgeführt. Dasselbe hat er auf dreifache Weise gewonnen:

1. Durch Addition des Jodallyls an Methyläthylanilin:



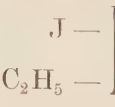
,

2. durch Addition des Jodmethyls an Allyläthylanilin:

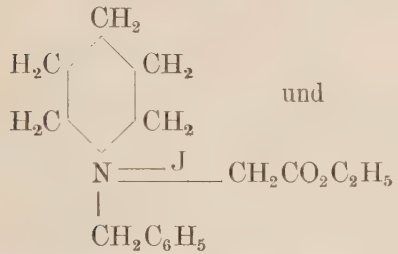


und

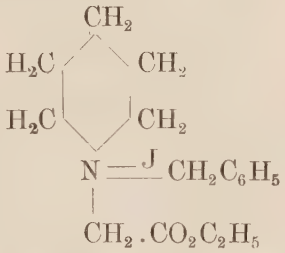
3. durch Addition des Jodäthyls an Allylmethylanilin:



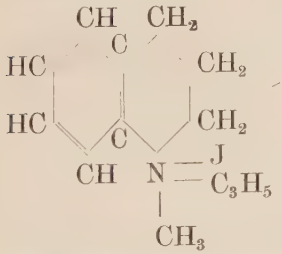
Blos die erste Combination stellt eine räumlich begünstigte stabile Form dar; in dieselbe gehen die anderen labilen Formen über. Das Studium der Isomerieerscheinungen hat Wedekind[1]) alsdann auf die Piperidin- und Chinolinreihe ausgedehnt. Er hat Benzylpiperidin mit Jodessigsäureäthylester und Benzyljodid mit Piperidoessigsäureäthylester combiniert. Die beiden Producte



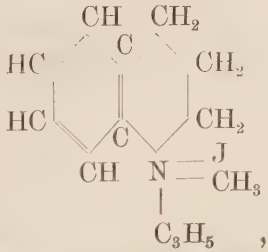
und



zeigten denselben Schmelzpunkt und identische Krystalle des monoklinen Systems. Ähnliche Resultate erhielt Wedekind bei der Darstellung des Benzylpiperidiniumbromidessigsäuremethylesters auf zwei verschiedenen Wegen. Das Ausbleiben der Stickstoff-Stereoisomerie hat Wedekind auch bei einigen Chinolinderivaten constatirt. So erhielt er[2]) durch Addition des Methyltetrachinolins an Allyljodid einerseits und des Allyltetrahydrochinolins an Methyljodid andererseits zwei Produkte



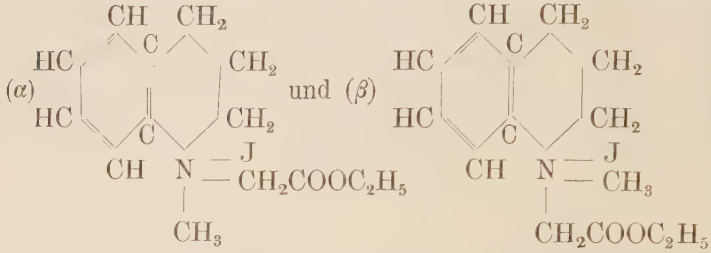
und



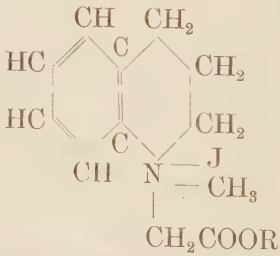
welche physikalisch (Schmp. 143°) und krystallographisch mit einander identisch waren. Alsdann hat Wedekind[3]) das Additionsprodukt (α) von Methyltetrahydrochinolin mit

[1]) Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, S. 58.
[2]) Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, 63.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 527.

Jodessigsäureäthylester mit der Combination (β) von Tetrahydrochinolinessigsäureäthylester und Jodmethyl verglichen:



Anfangs vermuthete er, dass hier zwei Stereoisomere vorliegen, von denen das eine, die α-Verbindung, eine labile Form ist, welche oft schon bei der Darstellung in die stabile β-Verbindung übergeht. Weitere Versuche haben aber gezeigt, dass bei der α-Combination gleichzeitig zwei Körper gebildet werden, von denen der eine mit der β-Verbindung vollkommen identisch ist; ob der andere Körper ein selbständiges Isomere ist, ist noch nicht festgestellt worden. Versuche Wedekinds, welche mit den Derivaten des Essigsäuremethylesters vorgenommen wurden, lieferten dieselben Resultate. „Wenn man vorläufig von der Natur der bei α-Combination auftretenden Nebenprodukte absieht", schliesst Wedekind, „so ergiebt sich als Resultat des ausgeführten Vergleiches, dass in dem System

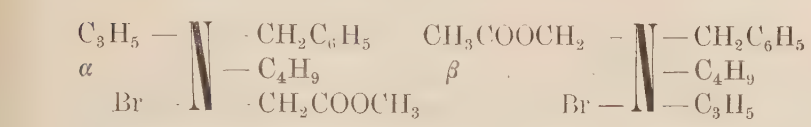


noch nicht die genügende Raumerfüllung erreicht ist, um die Existenz stabiler stereoisomerer Formen zu ermöglichen, vielleicht äussert sich aber die schon vorhandene Asymmetrie in dem Auftreten der Nebenprodukte."

Es seien die Versuche Wedekinds[1]) in der Reihe der

[1]) Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, S. 75.

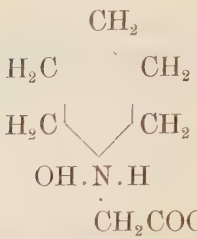
tertiären Benzylaminbasen noch erwähnt. Derselbe hat Isobutylbenzylaminoessigsäuremethylester mit Allylbromid combiniert, um das Combinationsprodukt (α) mit dem Additionskörper (β) von Allylisobutylbenzylamin und Bromessigsäuremethylester zu vergleichen.



Die beiden Additionsprodukte wurden scharf durch ihre Schmelzpunkte unterschieden; die krystallographischen Bestimmungen wurden bis jetzt nicht vorgenommen.

Zum Schluss sei noch die Frage erörtert betreffs der Existenz optisch-activer Ammoniumverbindungen. Im Jahre 1891 hat Le Bel[1]) in seiner Abhandlung die Activierung des Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorids mit Hilfe von Pilzkulturen beschrieben. Obgleich W. Marckwald und A. v. Droste-Huelshoff[2]) durch Wiederholung der Le-Bel'schen Versuche die Angaben Le Bel's nicht bestätigen konnten, hält Le Bel[3]) alle seine Angaben aufrecht. Auch Wedekind hat einige Ammoniumverbindungen auf ihre optische Activität untersucht.[4]) Er versuchte das α-Phenylmethylallylbenzylammoniumbromid mit Hilfe von Pilzen zu spalten, aber seine Versuche wurden mit negativem Erfolg begleitet. Er hat zwar in sehr stark verdünnter und mit etwas Essigsäure versetzter Lösung ein vorübergehendes Wachsthum des Penecillium glaucum und das Verschwinden der sauren Reaktion beobachtet, was aber auf die Verzehrung der Essigsäure durch den Pilz wahrscheinlich zurückzuführen ist, indem die Lösung sich als optisch-inactiv erwies. Bei seinen Versuchen das Piperidiniumessigsäureoxydhydrat[5])

1) Comp. Rend. 112, 724; 129, 548.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 560—564.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1003.
4) Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, S. 85.
5) Ann. d. Chem. u. Pharm. 165, 66.



nach der Methode der spontanen Spaltung durch die Krystallisation in optisch-active Isomere zu zerlegen, hat Wedekind die Thatsache constatirt, dass diese Ammoniumverbindung in enantiomorphen Formen krystallisirt. Die Linkskrystalle erwiesen sich aber als optisch-inactiv; die Rechtskrystalle konnten infolge ihrer geringen Menge auf die Activität nicht untersucht werden. In jüngster Zeit ist auch eine interessante Mitteilung von Pope und Peachey[1]) erschienen, in welcher die beiden Forscher angeben, dass es ihnen gelungen ist, das Methylallylbenzylaniliniumhydroxyd in die optisch-activen Componenten zu spalten. —

Im folgenden experimentellen Teil werde ich einige neue Ammoniumverbindungen beschreiben, welche ich durch Addition des α-Glycerinchlorhydrins an tertiäre Basen erhalten habe. —

[2]) Compt. Rend. 129, 767.

Experimenteller Teil.

I. Triäthylamin und α-Glycerinchlorhydrin.

$$\begin{matrix} C_2H_5 - \\ C_2H_5 - \\ C_2H_5 - \end{matrix} \Big\rangle N - \begin{matrix} Cl \\ \\ CH_2CH(OH)CH_2(OH). \end{matrix}$$

Dieses Additionsprodukt habe ich auf folgende Weise gewonnen:

Aequimoleculare Mengen von Triäthylamin und α-Glycerinchlorhydrin wurden mit einander vermischt und 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen erwies sich, dass in dem Rohr kein Druck vorhanden war. Es hat sich eine gelbgefärbte, sehr zähe Flüssigkeit gebildet, welche noch unverändertes Triäthylamin enthielt. Sie wurde mit Wasser verdünnt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Triäthylamin sich mit Wasserdämpfen ganz verflüchtigte, was durch das Verschwinden der alkalischen Reaktion erkenntlich war. Aus dieser Lösung konnte der neu entstandene Körper weder durch starke Abkühlung, noch durch Eindampfen auf dem Wasserbade, noch durch mehrtägiges Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht werden.

In beiden letzten Fällen bleibt ein dicker Syrup zurück, welcher mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar und in Aether, analog allen quaternären Ammoniumverbindungen, unlöslich ist. Mit salpetersaurem Silber liefert die wässrige Lösung einen Chlorsilberniederschlag. Der neue Körper besitzt ganz den Charakter eines quaternären

Halogenalkylats: seine wässerige Lösung ist von neutraler Reaktion, gegen Ammoniak und Alkalien sehr beständig und wird durch Behandeln mit feuchtem, frischgefälltem Silberoxyd im kleinen Überschuss vollständig verseift. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Chlorsilbers bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, welche sich beim starken Eindampfen unter Zersetzung und Entwickelung des Triäthylamingeruches braun färbt. Der entchlorte Körper stellt eine echte quaternäre Ammoniumbase dar, indem seine wässerige Lösung Lakmus bläut, auf die Haut ätzend wirkt, Metallsalze, wie Eisenchlorid, Kupfersulfat und andere zersetzt und aus den Ammoniumverbindungen Ammoniak entwickelt. Zur näheren Charakterisierung dieser Base habe ich das Pikrat folgendermassen dargestellt:

Die wässerige Lösung der Base wurde mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt, wodurch sich nach kurzer Zeit, falls die Lösung nicht zu verdünnt war, das Pikrat abschied. Es wurde abgesaugt und in wenig warmen Wasser aufgelöst; aus der wässerigen Lösung krystallisierte das Salz in Form von dicken, langen Säulen von grüngelber Farbe aus. Sein Schmelzpunkt beträgt 114°—115°. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich.

Die Analyse des an der Luft getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

I. 0,1555 g Substanz lieferten 0,2530 g CO_2 und 0,0837 g H_2O

II. 0,1442 g Substanz lieferten bei 17° und 750 mm Druck 17,7 cm Stickstoff.

Berechnet für die Formel:

$$(C_2H_5)_3\,NCH_2\,CH(OH)CH_2(OH)OC_6H_2(NO_2)_3$$

gefunden	berechnet
C = 44,37	C = 44,55
H = 5,98	H = 5,94
N = 14,05	N = 13,86

Das Platindoppelsalz.

$[(C_2H_5)_3NClCH_2CH(OH)CH_2(OH)]_2PtCl_4$

Dieses Doppelsalz habe ich erhalten, indem ich die wässerige Lösung der Base mit chlorwasserstoff ansäuerte und mit 10% platinchlorid versetzte. Das Doppelsalz krystallisierte beim Einengen der Flüssigkeit als chromgelbe Masse aus. Ein einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol genügte, um das Doppelsalz vollkommen rein zu erhalten. Unter dem Mikroskop erwiesen sich die Krystalle als monosymmetrische Tafeln. Sie sind in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether und Aceton. Sie schmelzen bei 215,5°.

Die zu analysierende Substanz wurde im Exsiccator getrocknet. Die Elementaranalyse und Platinbestimmung ergaben folgende Resultate:

I. 0,1562 g Substanz lieferten 0,1624 g CO_2 und 0,0819 g H_2O

II. 0,2105 g Substanz lieferten 0,0540 g Pt.

Berechnet für die Formel:

$[(OH)CH_2CH(OH)CH_2ClN(C_2H_5)_3]_2PtCl_4$.

gefunden	berechnet
H = 5,86	H = 5,83
C = 28,29	C = 28,42
pt = 25,65	Pt = 25,63

Das Golddoppelsalz, Bromid und Jodid waren syrupförmig abgeschieden und die Syrupe gaben keine Spur von Krystallisation.

II. Tripropylamin und Glycerin-α-chlorhydrin.

$$\begin{array}{l} C_3H_7 - \\ C_3H_7 - \\ C_3H_7 - \end{array} \mathbf{N} \begin{array}{l} - Cl \\ \\ - CH_2CH(OH)CH_2(OH) \end{array}$$

Tripropylamin und Glycerin-α-chlorhydrin wurden in theoretischen Mengen zusammengebracht und zuerst acht Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat aber hier keine Reaktion statt: in

dem Gemisch waren die beiden Bestandteile unverändert geblieben. Erst nachdem ich das Gemisch circa sechs Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzte, fand die erwartete Reaktion statt. Der Röhreninhalt stellte eine braune Flüssigkeit von sehr zäher Consistenz dar, welche noch gelöstes Tripropylamin enthielt. Dieselbe wurde mit viel Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt unter fortwährendem Zusatz von Wasser, da bei zu starker Concentration die Zersetzung sich bemerkbar machte. Die neutrale Reaktion der auf diese Weise erhaltenen Lösung, das Entstehen des Chlorsilberniederschlages beim Versetzen der Lösung mit salpetersaurem Silber und die Indifferentheit gegen Ammoniak und Alkalien charakterisierten diesen neuen Körper als eine echte quaternäre Ammoniumverbindung. Zur Krystallisation konnte derselbe, ebenso wie das Triäthylamin-α-Glycerinchlorhydrin nicht gebracht werden. Das Chlor wurde ihm durch Behandeln mit feuchtem frisch gefälltem Silberoxyd entzogen. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Chlorsilbers stellte das Filtrat eine stark alkalisch reagierende farblose Flüssigkeit dar, welche in ihrem Verhalten gegenüber den Metallsalzen und Ammoniumverbindungen den Charakter einer echten Ammoniumbase zeigte.

Das Pikrat.

$CH_2(OH)CH(OH)CH_2N(C_3H_7)_3OC_6H_2(NO_2)_3$.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung der Base mit alkoholischer Lösung von Pikrinsäure zusammenbringt. Beim Einengen des Gemisches krystallisirt das Pikrat in kleinen gelben Säulen aus. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol wurden dieselben ganz rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt beträgt 79°. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Die zu analysierende Substanz wurde im Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2555 g Substanz lieferten: 0,1575 g H_7O und 0,4532 g CO_2

II. 0,2055 g Substanz gaben bei 744 mm Druck und 19° 23,3 ccm N.

Berechnet für die Formel:

$CH_2(OH)CH(OH)CH_2\,N(C_3H_7)_3\,OC_6H_2(NO_2)_3$.

gefunden	berechnet
C = 48,37	C = 48,39
H = 6,88	H = 6,77
N = 12,75	N = 12,57

Das Golddoppelsalz.

$[CH^2(OH)\,CH(OH)\,CH_2ClN\,(C_3H_7)_3]\,Au\,Cl_3$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes habe ich die wässerige Lösung der Base mit Chlorwasserstoff angesäuert und mit Goldchlorid versetzt. Die Lösung wurde eingeengt und das Doppelsalz krystallisierte in gelben Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wurde es in ganz reinem Zustande erhalten. Sein Schmelzpunkt beträgt 94° bis 95°. Das Doppelsalz ist in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, unlöslich in Aether.

Die Analyse des exsiccatortrocknen Salzes ergab Folgendes:

I. 0,2035 g Substanz lieferten 0,0936 H_2O und 0,1928 CO_2

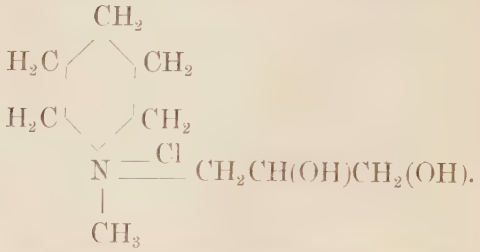
II. 0,2555 g Substanz lieferten 0,0907 Au.

$[CH_2(OH)CH\,(OH)CH_2\,ClN\,(C_3H_7)_3]\,Au\,Cl_3$.

gefunden	berechnet
C = 25,84	C = 25,87
H = 5,11	H = 5,03
An = 35,49	An = 35,34.

Das Platindoppelsalz, Bromid und Jodid waren ölig ausgefällt und konnten im krystallisierten Zustande nicht erhalten werden.

III. N-Methylpiperidin und Glycerin-α-chlorhydrin.



Das zur Darstellung dieses Körpers nöthige N-Methylpiperidin wurde nach der Ladenburg'schen Methode dargestellt, da dieses Verfahren die beste Ausbeute liefert.

Zehn Teile Piperidinchlorhydrat wurden mit 7,5 Teilen getrockneten Methylalkohol zusammengebracht und vier Stunden lang auf 200° erhitzt. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, zum Trocknen eingedampft, die feste Salzmasse alsdann mit Wasser aufgenommen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die alkalische Lösung wurde der Destillation unterworfen, das Destillat mit Natronlauge gesättigt, das abgeschiedene Oel abgehoben, getrocknet und fractionirten Destillation unterworfen. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde schliesslich eine constant bei 107° siedende Fraction erhalten.

Wird das so erhaltene N-Methylpiperidin mit Glycerin-α-Chlorhydrin im theoretischen Verhältniss zusammengebracht, so bemerkt man Wärmeentwickelung. Die Reaktion wird durch gelindes Erwärmen während zwei Stunden auf dem Wasserbade, unter Anwendung eines Rückflusskühlers und durch Stehenlassen über Nacht zum Ende geführt. Die ganze Flüssigkeit erstarrt nach und nach zu einer farblosen Krystallmasse, welche noch schwach nach N-Methylpiperidin riecht. Sie wird durch Absaugen von der noch anhaftenden Lauge befreit, mit Aether mehrmals ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Dieselbe wird entweder durch Ausfällen mit Aether oder durch Umkrystallisieren aus der alkoholischen Lösung ge-

reinigt. In beiden Fällen bekam ich den Körper als eine aus farblosen langen Säulen bestehende Krystallmasse. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether und Aceton. Seine wässerige Lösung reagirt neutral und liefert mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber. Die Krystalle sintern bei 229° zusammen und schmelzen zwischen 233° und 234°. Die zu analysierende Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1805 g Substanz lieferten: 0,3403 g CO_2 und 0,1563 g H_2O.

II. 0,1993 g Substanz gaben bei 18° und 746 mm Druck 12 ccm N.

Berechnet für die Formel:

$C_5H_{10}N(CH_3)ClCH_2CH(OH)CH_2(OH)$

gefunden	berechnet
C = 51,41	C = 51,56
H = 9,68	H = 9,54
N = 6,85	N = 6,68

Versetzt man die kalte, wässerige Lösung des N-Methylpiperidin-α-chlorhydrins so lange mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd, bis sich nach längerem Schütteln mit demselben in der überstehenden Flüssigkeit kein Chlor mehr nachweisen lässt, so zeigt das chlorfreie Filtrat eine farblose Flüssigkeit, welche Lakmus bläut und Metallsalze zersetzt. Beim Eindampfen der Lösung bleibt eine zähe Flüssigkeit zurück.

Das Plattindoppelsalz.

$[C_5H_{10}N(CH_3)ClCH_2CH(OH)CH_2(OH)]_2\ PtCl_4$.

Dieses Doppelsalz habe ich auf folgende Weise dargestellt:

Die wässerige Lösung der Base wurde mit Chlorwasserstoff angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit krystallisierte das Doppelsalz in gelbgefärbten dicken Prismen aus, welche aus heissem Alkohol umkrystallisiert, ganz rein erhalten wurden. Es zersetzt sich zwischen 206° und 207°.

Die Platinbestimmung der exsiccatortrocknen Substanz ergab folgendes Resultat:

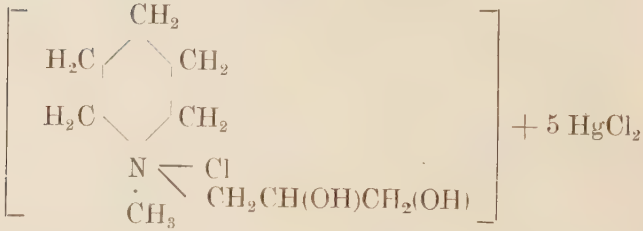
0,3513 g Substanz lieferten 0,0899 g Pt.

Berechnet für die Formel:

$[C_5H_{10}N(CH_3)ClCH_2CH(OH)CH_2(OH)]_2\ PtCl_4$

gefunden	berechnet
25,59% Pt.;	25,77.

Das Quecksilberdoppelsalz.



Zur Darstellung dieses Doppelsalzes habe ich die wässerige Lösung der Base mit Chlorwasserstoff angesäuert und mit Quecksilberchlorid versetzt. Das Doppelsalz fällt sofort, als ein weisser Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt und in Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte das Dopelsalz in compacten Krystallen aus. Sein Schmelzpunkt beträgt 169—170°.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferte Folgendes:

I. 0,2226 g Substanz gaben: 0,0555 g CO_2 und 0,0303 g H_2O.

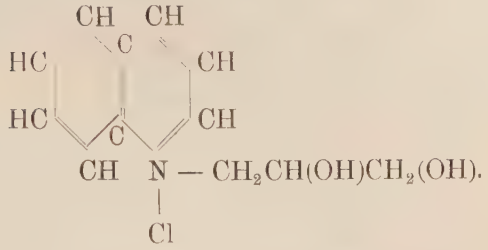
II. 0,4332 g Substanz gaben 0,3221 g HgS.

Berechnet für die Formel:

$[C_5H_{10}N(CH_3)ClCH_2CH_2(OH)CH(OH)] + 5\ HgCl_2$

gefunden	berechnet
C = 6,78	C = 6,90
H = 1,52	H = 1,28
Hg = 64,10	Hg = 63,97

IV. Chinolin und Glycerin-α-chlorhydrin.



Dieser Körper wurde folgendermassen dargestellt:

Chinolin wurde mit Glycerin-α-chlorhydrin in theoretischen Mengen zusammengebracht und das Gemisch 6 bis 7 Stunden lang auf 140° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Nach dem Erkalten erwies sich, dass in dem Rohr kein Druck vorhanden war. Der Röhreninhalt stellte eine dunkelrothgefärbte schmierige Masse dar. Dieselbe wurde mit Wasser aufgenommen. Die wässerige rothgefärbte Lösung zeigte einen schwachen Chinolingeruch. Durch Anwendung der Wasserdampfdestillation wurde das Chinolin zum Theil aus der wässerigen Lösung verjagt. Die in dem Destillirkolben zurückgebliebene noch roth gefärbte Flüssigkeit wurde zum Trocknen auf dem Wasserbade eingedampft. Das Abdampfungsprodukt stellte eine noch sehr zähe Masse dar. Dieselbe wurde wiederholt mit Aether behandelt, wodurch die letzten Spuren von Chinolin entfernt wurden. Es blieb schliesslich eine gelblich gefärbte feste Masse zurück, welche in Alkohol gelöst und mehrmals mit Blutkohle ausgekocht wurde. Die entfärbte alkoholische Lösung wurde eingeengt und das Chinolin-α-monochlorhydrin krystallisierte in weissen kleinen Blättchen aus. Seine wässerige Lösung reagirt neutral. Mit salpetersaurem Silber liefert dieselbe einen Niederschlag von Chlorsilber. In Wasser ist der neu entstandene Körper leicht löslich, in Alkohol viel schwerer, in Aether und Aceton unlöslich. Es schmilzt unter Braunfärbung bei 170°.

Die Analyse der exsiccatortrocknen Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,1717 g Substanz ergaben: 0,3782 g CO_2 und 0,0922 g H_2O.

II. 0,4435 g gaben bei 20° und 750 mm Druck 22,9 ccm N.

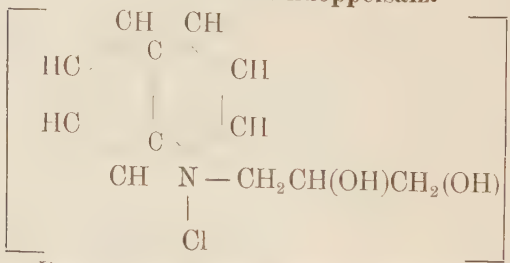
Berechnet für die Formol:

$C_9H_7NCl\,CH_2CH(OH)CH_2(OH)$

gefunden	berechnet
C = 60,08	C = 60,13
H = 5,99	H = 5,84
N = 5,96	N = 5,85.

Durch Behandeln des Chinolin-α-monochlorhydrins mit feuchtem, frisch gefälltem Silberoxyd und nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlorsilbers blieb im Filtrat eine stark alkalisch reagirende farblose Flüssigkeit zurück, welche die Haut ätzte und Metallsalze beim Erwärmen zersetzte. Nach einiger Zeit färbte sie sich kirschroth. Beim Eindampfen liess sie eine dunkel gefärbte sehr zähe Masse zurück.

Das Platindoppelsalz.



Zur Darstellung dieses Salzes habe ich die wässerige Lösung der Base mit Chlorwasserstoff angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Beim Einengen der Flüssigkeit krystallisierte das Doppelsalz in kleinen gelben Tafeln, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol, zwischen 282° und 283° schmolzen.

Die zu analysierende Substanz wurde an der Luft getrocknet.

Die Platinbestimmung ergab folgendes: 0,2345 g Substanz lieferten 0,0563 g Pt.

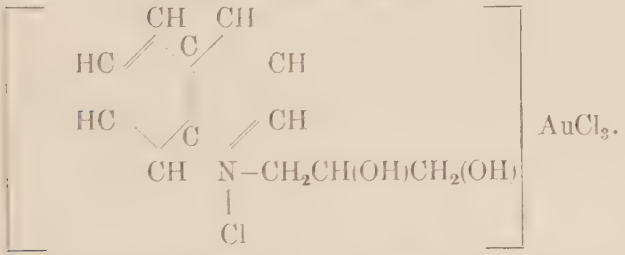
Berechnet für die Formel:

$[C_9H_7NClCH_2\,CH\,(OH)\,CH_2\,(OH)]_2\,Pt\,Cl_4$.

gefunden	berechnet
24,00 % Pt	23,87 % Pt

Das Doppelsalz ist in Wasser und heissem Alkohol löslich.

Das Golddoppelsalz.



Dies Doppelsalz entsteht, wenn man die mit Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung der Base des Chinolin-α-monochlorhydrins mit Goldchlorid versetzt. Es entsteht sofort ein amorpher gelber Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, in viel heissem Alkohol gelöst, aber aus dieser Lösung wieder in amorphem Zustande erhalten.

Das Doppelsalz ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 100° und 101°. Die Analyse der luftrocknen Substanz lieferte folgendes:

0,2372 g Substanz lieferten 0,0862 g Au.

Berechnet für:

$[C_9H_7N.Cl.(CH_2.CH(OH)CH_2(OH)]\,Au\,Cl_3$

gefunden	berechnet
36,33 % Au	36,25 % Au

Das Quecksilberdoppelsalz.

$[C_9H_7NClCH_2\,CH(OH)CH_2(OH)] + 2\,HgCl_2$.

Zu diesem Doppelsalz gelangte ich, indem ich die Base mit Salzsäure ansäuerte und mit Mercurichlorid versetzte. Beim Einengen der Lösung krystallisierte das Doppelsalz in durchsichtigen weissen Nadeln aus. Sie wurden aus

heissem Alkohol umkrystallisiert und zeigten alsdann den Schmelzpunkt 114°—115°. Das Doppelsalz ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether und Aceton unlöslich.

Die Analyse der exsiccatortrocknen Substanz lieferte folgendes:

I. 0,2436 g Substanz lieferten 0,0398 g CHO und 0,1640 g CO_2.

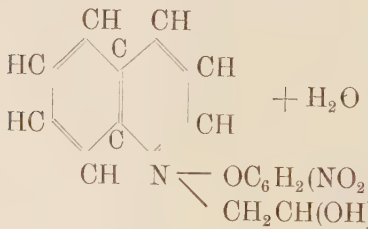
II. 0,2842 g gaben 0,1690 g HgS.

Berechnet für die Formel:

$[C_9H_7NCl\,CH_2\,CH(OH)\,CH_2\,(OH)] + 2\,HgCl_2$

gefunden	berechnet
C = 18,34	C = 18,41
H = 1,82	H = 1,80
Hg = 51,01	Hg = 51,13

Das Pikrat.



Die wässerige Lösung der Base wurde mit Pikrinsäure in Alkohol zusammengebracht. Das Salz wurde sofort als eine gelbgefärbte Krystallmasse ausgefällt. Sie wurde abgesaugt und in wenig warmem Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte das Pikrat in compacten Krystallen aus, deren Schmelzpunkt 120° beträgt.

Die Elementaranalyse der lufttrocknen Substanz lieferte folgendes:

I. 0,2130 g Substanz gaben 0,0788 g H_2O und 0,3750 g CO_2.

II. 0,3531 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,0146 g H_2O.

Berechnet für die Formel:

$C_9H_7NCH_2\,CH(OH)\,CH_2\,(OH)OC_6H_2\,(NO_2)_3 + H_2O$

gefunden	berechnet
C = 48,02	C = 47,96
H = 4,13	H = 4,02
H_2O = 4,13	H_2O = 3,99

V. Strychnin mit Glycerin-α-chlorhydrin.

$C_{21}H_{22}N_2O_2ClCH_2CH(OH)CH_2(OH)$.

Dieses Additionsproduct entsteht, wenn man fein gepulvertes Strychnin in wenig Wasser suspendirt, mit Glycerin-α-chlorhydrin in theoretischer Menge zusammenbringt und alsdann das Gemisch circa eine Stunde auf 190° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Nach dem Oeffnen war in dem Rohr kein Druck vorhanden. Der Röhreninhalt stellte eine dunkelgefärbte Flüssigkeit dar, welcher geringe Mengen von Strychnin noch beigemischt waren. Von den letzten wurde die wässerige Lösung durch Absaugen befreit. Ihre neutrale Reaktion und das Entstehen des Chlorsilberniederschlages beim Versetzen der Lösung mit Silbernitrat deuteten auf die Anwesenheit eines quaternären Ammoniumchlorids. Beim Einengen der wässerigen Lösung krystallisierte der neu entstandene Körper in weissen Säulen aus, welche durch einmaliges Umkrystallisieren aus warmen Alkohol in reinem Zustande erhalten wurden. Sie sind im Wasser leicht löslich, schwer löslich im Alkohol, unlöslich in Aether, Aceton und Chloroform. Sie schmolzen bei 290° noch nicht.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,2102 g Substanz lieferten: 0,4985 g CO_2 und 0,1260 g H_2O

II. 0,1864 g gaben bei 21° und 752 mm Druck 10,7 ccm N.

Berechnet für die Formel:

$C_{21}H_{22}H_2O_2ClCH_2CH(OH)CH_2(OH)$.

gefunden	berechnet
H = 6,69	H = 6,52
C = 64,69	C = 64,79
N = 6,47	N = 6,31

Das Strychnin-α-Glycerinchlorhydrin ist gegen Ammoniak und Alkalien beständig.

Es wird durch Behandeln seiner wässerigen Lösung mit feuchtem, frisch gefälltem Silberoxyd entchlort. Das Filtrat von abgeschiedenem Chlorsilber stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche sich analog den quaternären Ammoniumbasen verhält: sie bläut Lakmus und zersetzt Metallsalze. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich in sehr kurzer Zeit an der Luft kirschroth. Beim Eindampfen lässt sie eine zähe Masse zurück.

Das Platindoppelsalz.

$[C_{21}H_{22}N_2O_2ClCH_2CH(OH)CH_2(OH)]_2\ PtCl_4$

Dies Doppelsalz wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung der Base mit Salzsäure ansäuert und mit Platinchlorid zusammenbringt. Es fällt sofort als hellgelber Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt und in heissem Alkohol aufgelöst. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Doppelsalz in Form von kleinen gelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt 230° beträgt.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab folgendes:

0,3505 g Substanz ergaben 0,0563 g Pt

gefunden	berechnet
16,06 % Pt	15,90 % Pt

Das Golddoppelsalz.

Die mit Chlorwasserstoff angesäuerte wässerige Lösung der Base wurde mit Goldchlorid versetzt. Beim Einengen der Lösung krystallisierte das Doppelsalz in orangegefärbten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt = 214°.

Die Goldbestimmung der exsiccatortrocknen Substanz ergab:

0,2473 g Substanz gaben 0,0641 g Au.

Berechnet für die Formel:

$[C_{21}H_{22}N_2O_2ClCH_2CH(OH)CH_2(OH)]\ AuCl_3$.

gefunden	berechnet
26,18 % Au	26,36 % Au

Das Pikrat.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung der Base mit alkoholischer Lösung von Pikrinsäure zusammenbringt. Aus dieser Lösung krystallisiert das Pikrat in säulenförmigen Krystallen aus. Es zersetzt sich bei 280°.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:
0,1300 g Subst. gaben 0,0599 g H_2O und 0,2623 g CO_2
0,3221 g Substanz bei 105° gaben 0,0088 g H_2O.

Berechnet für die Formel:

$$H_2O + C_{21}H_{22}N_2O_2CH_2CH(OH)CH_2(OH)OC_6H_2(NO_2)_3$$

gefunden	berechnet
H = 5,15	H = 5,07
C = 55,00	C = 54,89
H_2O = 2,73	H_2O = 2,74

Das Quecksilberdoppelsalz.

$$[C_{21}H_{22}N_2O_2ClCH_2CH(OH)CH_2(OH)] + 2HgCl_2 + H_2O.$$

Versetzt man die wässerige Lösung des Strychnin-α-glycerinchlorhydrins mit Mercurichlorid, so scheidet sich sofort das Doppelsalz aus. Aus alkoholischer Lösung krystallisiert es in Säulen aus. Es schmilzt bei 199°.

Die zu analysierende Substanz wurde an der Luft getrocknet. Die Krystallwasserbesitmmung wurde bei 105° ausgeführt.

I. 0,2671 g Substanz gaben 0,2795 g CO_2 und 0,0724 g H_2O
II. 0,1944 g Substanz gaben 0,1124 HgS
III. 0,3033 g Substanz gaben 0,0056 g H_2O

gefunden	berechnet
C = 28,54	C = 28,65
H = 3,03	H = 3,10
Hg = 49,85	Hg = 49,80
H_2O = 1,84	H_2O = 1,79

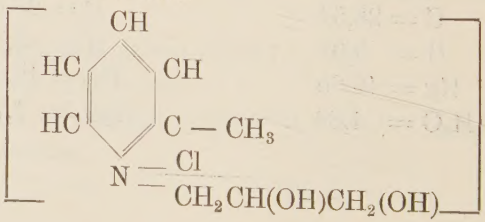
Bei den bisher angeführten Reaktionen habe ich nur die Temperaturen angegeben, bei denen die betreffende Einwirkung nachgewiesen werden konnte. In den einzelnen Fällen wurden sowohl bei niederen Temperaturen, als auch bei höheren Additionsversuche gemacht, um die Ausbeuten zu erhöhen, doch konnte bei ihnen das erwünschte Resultat nicht erhalten werden. Indem ich das Chinolin-α-glycerinchlorhydrin nach der früher erwähnten Methode darstellte, ergab die Ausbeute blos 15% Theorie. Wurden die Componenten blos bei 120° fünf Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so war die erwartete Reaktion überhaupt nicht zu constatiren. Wurde der Additionsversuch bei einer Temperatur zwischen 170° und 180° gemacht, so war die Addition in diesem Falle offenbar eingetreten, der syrupförmige Körper konnte aber in festem Zustande nicht erhalten werden.

Bei manchen tertiären Basen war die Addition an Glycerin-α-monochlorhydrin entweder überhaupt nicht zu erzielen, oder es bildeten sich mitunter Reaktionsprodukte, aus denen ein reiner Körper nicht zu isolieren war.

Bei α-Picolin z. B., das in vollkommener Reinheit aus dem Quecksilberdoppelsalze erhalten worden war, wurde durch Erhitzen mit Glycerin-α-monochlorhydrin im Ölbade auf 140° eine Masse erhalten, welche Syrupconsistenz besass. Dass die Addition eingetreten war, konnte durch deren Verhalten gegen Silbernitrat nachgewiesen werden, doch misslang es, dieselbe rein und in fester Form zu erhalten. Das Platindoppelsalz liess ebenfalls eine Reinigung nicht zu.

Die Analyse desselben gab infolgedessen nicht gut auf Theorie stimmende Resultate.

Berechnet für



0,1222 g lufttrockener Substanz lieferten bei Verbrennung 0,1257 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

gefunden	berechnet
C = 28,05	C = 29,06
H = 4,90	H = 3,76

Bei Chinin konnte im zugeschmolzenen Rohr beim zehnstündigem Erhitzen der alkoholischen Lösung von je 1 Molecül der Ausgangsprodukte auf 180° keine Einwirkung auf Glycerin-α-chlorhydrin beobachtet werden. Durch längeres Extrahiren mit Aether wurde aus dem schmierigen Reaktionsprodukte schliesslich ein krystallisirter Körper erhalten, der sich durch die Analyse und seine sonstigen Eigenschaften als unverändertes Chinin erwies. —

Lebenslauf.

Ich, Alexander Bienenthal, mosaischer Confession, Sohn des Gutsbesitzers Heinrich Bienenthal, bin in Warschau am 11. Oktober 1875 geboren. Ich besuchte neun Jahre lang das Gymnasium zu Keltzy, welches ich im Juni 1894 mit dem Reifezeugniss verliess. Seit Michaelis 1894 bis Ostern 1899 studierte ich an den technischen Hochschulen zu Dresden und Berlin. An der letztgenannten Hochschule bestand ich im November 1898 das Diplomexamen. Seit Ostern 1899 studierte ich an der Universität Breslau Naturwissenschaften, speziell Chemie. Am 23. November bestand ich an derselben das Examen rigorosum. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Ebbinghaus, H. Fischer, Frech, Fuhrmann, Hempel, Heydweiller, Hirschwald, Hörmann, Kalkowsky, Krüger, Ladenburg, Liebermann, O. E. Meyer, Paalzow, Rüdorff. Scholtz, Toepler, Witt.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Dem Nachweis von Nitrit im Trinkwasser kommt keine ausschlaggebende Bedeutung bei.
2. Die Luminessenz ist das beste Erkennungsmittel für die farblosen, seltenen Erden.
3. Die Isomerieerscheinungen am fünfwerthigen Stickstoffatom sind blos auf die räumliche Anordnung der Gruppen im Molekül zurückzuführen.
4. Es ist zweifelhaft, ob das Pilocarpin ein einfaches Pyridinderivat ist.